ÜBER DIE VERWENDUNG EINES ELEKTRISCHEN DRUCKOFENS BEI BEHANDLUNG CHEMISCHER GLEICHGEWICHTE.

1. ÜBER DIE EINWIRKUNG VON WASSERSTOFF AUF KOHLE BEI HOHEN TEMPERATUREN.

2. ÜBER DAS AMMONIAKGLEICHGEWICHT.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

VON

FRITZ JOST

AUS HANAU A/M.

TAG DER PROMOTION: 15. APRIL 1908.

145

Referenten:
Prof. Dr. W. NERNST,
Prof. Dr. E. FISCHER.

Hamburg und Leipzig
Verlag von LEOPOLD VOSS.

MEINEN LIEBEN ELTERN.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533915_0083

Einleitung.

Um bei langsam verlaufenden chemischen Prozessen das Gleichgewicht zu erreichen, bedient man sich mehrerer prinzipieller Verfahren; man arbeitet mit beschleunigenden Katalysatoren, ferner kann man die Konzentrationen der aufeinander reagierenden Substanzen erhöhen oder endlich die Temperatur steigern. Letzteres bedingt eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Für unseren Fall wurde die Konzentrationserhöhung durch Erhöhung des Druckes bewirkt. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist mit erhöhtem Drucke gleichzeitig eine Steigerung der Ausbeute verbunden, wenn die Reaktion mit einer Volumverminderung verknüpft ist. NERNST konstruierte daher einen elektrischen Druckofen, bei welchem Gase untereinander oder mit festen Körpern bei genau definierten Drucken und Temperaturen zur Reaktion gebracht werden können. Gleichzeitig ist von Vorteil, dafs mit der Anwendung höheren Druckes eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit verbunden ist.

Elektrischer Druckofen.[1]

Der Druckofen bestand aus einem 40 cm langen und 0.5 cm dicken Eisenrohr e, das an beiden Enden mit zwei Eisenkappen k_1 und k_2 verschraubt werden konnte. Zum Dichten wurden Bleiringe b_1 und b_2 verwandt. In dem Eisenrohr befand sich der eigentliche Ofen, der aus einer Porzellanröhre p von 40 cm Länge und einem inneren Durchmesser von 0.7 cm bestand, die Wandstärke betrug 0.1 cm. Auf der Porzellanröhre war der Platindraht h 0.5 mm stark in Windungen von 1.3 mm Abstand gewickelt. Der Draht wurde mit einem Gemisch von Magnesia und Wasserglas gleich-

[1] *Z. f. Elektrochem.* **1907**, 521.

mäfsig bestrichen. An die Enden des Platindrahtes wurden zwei dickere Messingdrähte hart angelötet, die durch zwei Messingröhren v_1 und v_2, von denen sie durch dünne Porzellanröhren isoliert sind, nach aufsen geführt, zur Zuführung des Stromes dienen. Der Zwischenraum zwischen eigentlichem Ofen und Eisenrohr wurde zum Wärmeschutz mit fein gepulverter Magnesia m ausgefüllt, und zwar wurde beim Füllen durch andauerndes Klopfen des Eisenrohres darauf geachtet, dafs die Masse überall gleichmäfsig zusammen sinterte, damit bei geheiztem Ofen die Wärme nach aufsen hin überall gleichmäfsig abgegeben wurde. Um zu verhindern, dafs Gasmengen durch die Magnesiafüllung in den vorderen Teil des Ofens gelangen konnten, ohne mit dem im Porzellanrohre befindlichen Katalysator in Berührung gekommen zu sein, wurde an den Enden des Rohres der Abschlufs zwischen Eisenrohr und Porzellanrohr durch mit Wasserglas getränkter Asbestfaser gebildet. Nach dem Trocknen bildete die feste Asbestschicht eine für Gas undurchlässige Masse. Die vordere Kappe k_1 enthält drei Durchbohrungen, an die drei Kupferröhren angelötet sind. Zwei Röhren t_1 und t_2 lassen das durch Porzellankapillaren von den Wandungen der Röhre isolierte Thermoelement T, das in die Mitte des Ofens ragte, hindurch, während die dritte a zur Einführung des Gasgemisches mit der Bombe verschraubt war. Die hintere Eisenkappe k_2 enthält das Ventil, das die Austrittsgeschwindigkeit des Gases regelt. Es besteht aus einer feinen, gedrehten Eisenschraube s mit harter Spitze, die eine feine, ungefähr 0.2 mm weite Öffnung verschliefst. Durch vorsichtiges Schrauben läfst sich das in dem Ofen unter sehr hohen Drucken befindliche Gasgemisch in jeder

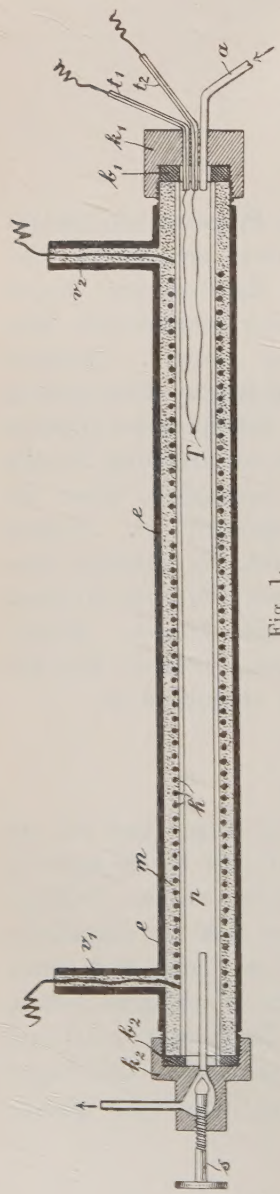

Fig. 1.

gewünschten Strömungsgeschwindigkeit entspannen. Ein feiner Kanal, in der Figur stark übertrieben gezeichnet, gestattet den Gasen den Austritt in eine Kupferkapillare.

Die vollständige Dichtung des Ofens geschah durch Siegellack, und zwar wurden die Röhren, die Thermoelement und Elektroden hindurchlassen, erhitzt, und dann an den Enden flüssiger Siegellack herumgegeben. Der dünnflüssige Siegellack füllte beim Ablaufen die Räume zwischen der Isolation auf ca. 10—12 cm Länge aus. Nach dem Erkalten hält diese Dichtung Drucke von 100 Atmosphären gut aus. Während des Versuches lag der Ofen in einem Holzbottich unter Wasser. Ein Strom zufliefsenden kalten Wassers sorgte für die Entfernung der abgegebenen Wärme. Der Ofen wurde mit Gleichstrom von 220 Volt Spannung geheizt, die gewünschte Temperatur durch vorgelegte Gleitwiderstände erreicht. Bei 1000° C war die Temperatur im Ofen auf eine Länge von 20 cm innerhalb 15° konstant. Zur Temperaturmessung diente ein Thermoelement, Platin-Platinrhodium nach Le Chatelier von der Firma W. C. Heraeus. Die Eichung des Thermoelementes geschah durch Bestimmung des Goldschmelzpunktes eines dünnen Golddrahtes. Die thermoelektrische Kraft des Elementes wurde mit einem Millivoltmeter, das einen Widerstand von 420 Ω hatte, bestimmt. Nach Berücksichtigung der im Zimmer herrschenden Temperatur, liefs sich die im Ofen befindliche Temperatur bestimmen.

Über die Einwirkung von Wasserstoff auf Kohle bei hohen Temperaturen.

Einleitung.

Schon Berthelot[1] hat Versuche über die Vereinigung von Kohle und Wasserstoff bei hohen Temperaturen angestellt und erhielt Acetylen bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens. Ferner erhitzte er Retortenkohle im Wasserstoffstrom auf 1200°, konnte aber keine Bildung von Kohlenwasserstoffen nachweisen. Berthelot hat in seiner Publikation über dieses Thema, nachdrucksvoll seine Meinung dahin bekundet, dafs bei dieser Temperatur keine Kohlenwasserstoffe entstehen, vorausgesetzt, dafs die aufeinander wirkenden Stoffe von vollständiger Reinheit sind.

[1] *Ann. Chim. Phys.* 6 (1905), 183.

Die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus den Elementen, wurde dann weiter von Bone und Jerdan[1] untersucht. Die Verff. liefsen den elektrischen Lichtbogen zwischen Kohleelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre überspringen. Sie konnten nach kurzer Dauer des Versuches, neben kleinen Mengen von Cyanwasserstoff, die wahrscheinlich von der Gegenwart eines geringen Stickstoffgehaltes im Wasserstoff herrührten, beträchtliche Mengen Acetylen und gewisse Mengen Methan nachweisen. Die Bildung dieser Gase ist zu Beginn des Versuches sehr grofs, sie nimmt dann stark ab, bis sich nach ca. 30 Minuten ein Gleichgewicht eingestellt hat. Dieser Gleichgewichtszustand wurde auch von der anderen Seite bestimmt, indem Methan und Acetylen durch den Lichtbogen zersetzt wurden.

Eine andere Versuchsreihe der Verff. bestand darin, dafs ein Strom von reinem Wasserstoff über sorgfältig gereinigte Zuckerkohle strich, die in einem Ofen auf 1200° erhitzt wurde. Die Kohle war durch Verkohlen von Zucker und nachherigem Erhitzen, ca. 7 Stunden lang auf eine Temperatur von 800° in Chlorgas, erhalten worden. Nach dem Reinigen mit destilliertem Wasser, wurde dieselbe 40 Stunden lang im Wasserstoffstrom erhitzt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entwickelt wurde. Die Kohle wurde im Vakuum mehrere Monate lang über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Die Versuche mit dieser gereinigten Kohle ergaben, dafs bei 1200° Wasserstoff mit Kohle weder Acetylen, noch sonstige ungesättigte Kohlenwasserstoffe bildet, dagegen sind ungefähr 1% eines gesättigten Kohlenwasserstoffes vorhanden, der der gröfsten Wahrscheinlichkeit nach Methan ist. Dieses wurde unfehlbar nachgewiesen.[2]

In neuerer Zeit erschien eine gröfsere Arbeit über dasselbe Thema von Pring und Hutton,[3] die die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei 1000—2800° studierten. Die Arbeitsmethode und die Resultate dieser Forscher seien kurz mitgeteilt.

Ein Kohlestab von 5 mm Durchmesser und 10 cm Länge, den man auf jede gewünschte Temperatur bringen konnte, durch den Widerstand, den er einem elektrischen Strome beim Hindurchgehen bietet, wurde in einem Glas- oder Metallgefäfs erhitzt. Zur Reinigung wurde der Kohlestab einige Zeit in Chlor erhitzt. Der

[1] *Chem. News* **73**, 151; **74**, 268; **71**, 41.

[2] Wie es ihnen gelungen ist, diese geringe Menge Kohlenwasserstoff als Methan zu identifizieren, wird vom Verff. in der Arbeit nicht angegeben.

[3] *Chem. Soc.* **89** (1906), 1591.

Apparat wurde dann evakuiert und sorgfältig gereinigter Wasserstoff eintreten gelassen. Die Temperatur wurde mit einem optischen Pyrometer, das auf den weifsglühenden Kohlestab eingestellt war, gemessen. Die Quantität des gebildeten Acetylens wurde durch Absorption mit Bromwasser bestimmt. Die geringe Menge des gebildeten Methans wurde festgestellt, indem man das Gasgemisch mit Sauerstoff explodierte und das entstandene Kohlendioxyd mit Natronlauge absorbierte. Die Ablesung geschah auf 0.01 % genau mit einem Kathetometer. Die folgende kleine Tabelle gibt eine Übersicht über die Versuchsergebnisse.

Temp.	gebildetes CH_4
1200°	0.20—0.28 %
1250	0.21—0.25
1400	0.21
1700	0.36—0.43
1900	0.26—0.35
2000	0.34—0.96
2170	0.56—0.69
2500	0.89—0.96
2700	1.05—1.07

Je sorgfältiger man den Kohlestab gereinigt hatte, desto geringer wurden die Ausbeuten an Methan.

Ein sicherer Nachweifs, dafs der gebildete Kohlenwasserstoff auch Methan ist, ist auch in dieser Arbeit nicht angegeben. Dafs das angeblich gebildete Methan immer noch Verunreinigung aus der Kohle sein könnte, wird von Verff., ebenso den beiden früheren Forschern auf diesem Gebiete, Bone und Jerdan, nicht beachtet.

Eine Nachprüfung der Ergebnisse der früheren Forschung erschien angebracht.

Experimenteller Teil.

Versuchsanordnung.

In einer U-förmig gebogenen elektrolytischen Zelle *A* wurde aus ca. 15 % Natronlauge Wasserstoff entwickelt. Die zugeführte Stromstärke wurde durch ein gutes Ampèremeter gemessen und aus ihr die Menge des entwickelten Wasserstoffes bestimmt. Zur Entfernung der Hauptmenge des mitgerissenen Wassers passierte derselbe einen mit Chlorcalcium gefüllten Trockenturm *B*. Zur Entfernung geringer Sauerstoffmengen wurde das Gas durch eine mit

Palladiumasbest gefüllte und auf 350° gehaltene Glasröhre *C* geführt. Nach abermaligem Trocknen mit Schwefelsäure *D* und Phosphorpentoxyd *E*, trat das völlig trockene und reine Gas in eine Porzellanröhre *F* ein. Dieselbe enthielt die Kohle und befand sich in einem elektrischen Ofen *G*, der durch vorgelegte Widerstände auf jede gewünschte Temperatur gebracht werden konnte. Eine Porzellancapillare *H* führte in das Innere des Rohres und führte die Gase,

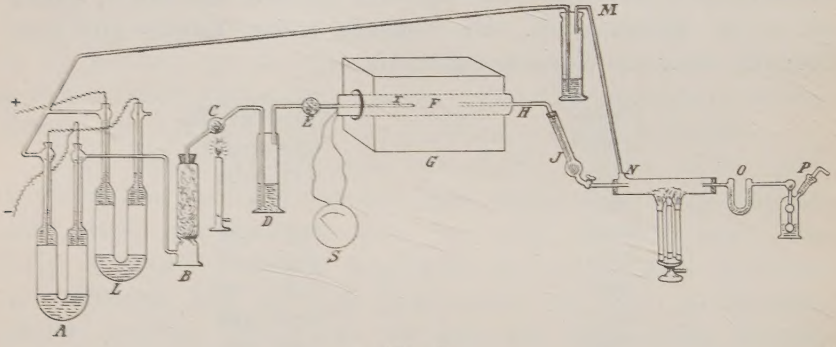

Fig. 2.

indem sie die Strömungsgeschwindigkeit vergrößerte, aus dem heißesten Teil des Ofens rasch in ein kaltes Gebiet. Bei *J* befand sich ein Natronkalkrohr und ein Dreiweghahn, der es gestattete, den Versuch einzustellen. Das Gas trat dann in eine mit Palladiumasbest gefüllte und mit einem Dreibrenner erhitzte Glasröhre aus Jenenser Glas *K* ein. Der zur Verbrennung dienende Sauerstoff wurde aus der zur Entwickelung des angewandten Wasserstoffes dienenden elektrolytischen Zelle *A*, und da er im Überschuß vorhanden sein mußte, mit einer mit *A* hintereinander geschalteten Zelle *L*, von gleicher Form und Größe wie *A*, gewonnen. Er wurde bei *M* mit Schwefelsäure getrocknet und trat bei *N* in das Verbrennungsrohr ein. Das beim Verbrennen aus dem Wasserstoff und den Kohlenwasserstoffen gebildete Wasser wurde bei *O* durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr zurückgehalten. Die gebildete Kohlensäure wurde in *P* in einem Kaliapparat aufgefangen und zur Wägung gebracht. Die Dichtungen der einzelnen Teile des Apparates geschahen mit Siegellack, sie wurden an den Enden der heißen Porzellanröhre durch darüber fließendes Wasser kalt gehalten. In das Innere der Porzellanröhre führte ein Thermoelement *T*, Platin-Platinrhodium, dessen thermoelektrische Kraft an einem vorgelegten Pyrometer *S* die Temperatur anzeigte. Das Thermoelement wurde durch Bestimmung des Goldschmelzpunktes geeicht.

Für die ersten Versuche wurde als eine ziemlich reine Kohle, in dünne Stäbchen geschnittene Bogenlampenkohle verwandt, doch stellte sich bald heraus, dafs dieselbe einen Gehalt an Schwefel besafs, aufserdem durch ihre wenig poröse und feste Oberfläche mit dem Wasserstoff kaum reagierte.

Es wurde dann eine durch Verkohlen mit Schwefelsäure hergestellte Zuckerkohle verwandt. Dieselbe wurde, um eine möglichst grofse Oberfläche herzustellen, auf Asbestfaser verteilt. Damit etwa vorhandene Kohlenwasserstoffe entfernt würden, wurde die Kohle in der Porzellanröhre auf 1050° erhitzt und trockenes Chlorgas 4 Stunden lang eingeleitet. Darauf wurde so lange reiner Wasserstoff hindurchgeleitet, bis kein Chlorwasserstoff mehr gebildet wurde. Es wurde von der so behandelten Kohle angenommen, dafs sie keine Verunreinigungen mehr enthält, eine Annahme, die nicht richtig ist, wie sich aus den späteren Versuchen herausstellte.

Unter der Annahme, dafs die in *P* aufgefangene Kohlensäure durch Verbrennung von Methan, nicht eines anderen Kohlenwasserstoffes, entstand, ergab sich, dafs bei 1000° ungefähr 0.8—0.9% dieses Gases gebildet werden, wenn man Wasserstoff über die gereinigte Zuckerkohle leitet. Doch erschien es merkwürdig, dafs der erste Versuch mit der, wie oben angegeben, gereinigten Kohle einen weit höheren Prozentgehalt an Kohlenwasserstoff ergab, nämlich ca. 17% CH_4; der zweite Versuch ergab bei derselben Temperatur nur 14%, und so veringerte sich mit steigernder Anzahl der Versuche der Gehalt an Kohlenwasserstoff, bis nach einiger Zeit eine Menge von 0.8—0.9% gebildet, wie sich gleich herausstellen wird, von der Kohle konstant abgegeben wurde.

Um den Grund dieser Erscheinung zu studieren, wurde ein Kondensationsgefäfs, das von flüssiger Luft gekühlt war, mit dem Dreiweghahn *J* verbunden und ein Dauerversuch von 15 Stunden bei 1000°, bei dem pro Stunde ungefähr 2 Liter Wasserstoff durch *F* gingen, angestellt. Methan, das bei —162° siedet, hätte dann als Flüssigkeit zurückbleiben müssen. Die Zusammensetzung des zurückbleibenden Gases hätte gasanalytisch genau bestimmt werden können. Es stellte sich jedoch nach Ablauf des Versuches heraus, dafs sich in dem Kühlgefäfse nicht Methan, sondern ca. 2—3 Tropfen einer unangenehm riechenden, braunen organischen Flüssigkeit, sicherlich von sehr hohem Kohlenstoffgehalt, kondensiert hatten. Wegen der geringen Quantität des erhaltenen Produktes, konnte keine Analyse ausgeführt werden.

Aus diesem Versuche geht mit Sicherheit hervor, dafs man es bei den früheren Versuchen, sowohl derer von Bone und Jerdan, wie derer von Pring und Hutton, die ja ebenfalls mit sorgfältig gereinigter und gechlorter Kohle arbeiteten, nicht mit Methan, sondern Verunreinigung der Kohle durch höhere Kohlenwasserstoffe zu tun hat. Wahrscheinlich zersetzen sich bei 1000° Kohlenwasserstoffe von hohem Kohlenstoffgehalt oder verflüchtigen sich mit konstantem Dampfdruck.

Um weitere Klarheit über die Einwirkung von Wasserstoff bei hohen Temperaturen auf Kohle zu gewinnen, wurden dann Versuche mit möglichst reiner Kohle angestellt. Die Versuchsanordnung blieb dieselbe.

Zu diesem Zwecke wurde Kohlenmonoxyd aus Oxalsäure und Schwefelsäure entwickelt und ca. 10 Liter des Gases, durch Hin- und Herleiten durch die auf 800° erhitzte Porzellanröhre *F* zersetzt. Die gebildete Kohlensäure wurde durch Absorption mit Natronlauge entfernt. Bei 800° beträgt die Zersetzung von Kohlenmonoxyd ca. 7%. Zwecks Erlangung einer gröfseren Oberfläche wurden Porzellanscherben eingelegt.

Diese Methode der Herstellung einer reinen Kohle wurde später verlassen, da sie zu lange Zeit in Anspruch nahm, die Ausbeuten an Kohle aufserdem zu gering waren. Die Kohle wurde nun durch Reduktion von reiner Kohlensäure mit glühendem Magnesium hergestellt. Das dabei entstehende Magnesiumoxyd wurde nicht entfernt, da es an der späteren Reaktion keinen Anteil nimmt. Um geringe unverbrannte Mengen von metallischem Magnesium, die bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Kohle katalytisch wirken könnten, zu entfernen, wurde das Gemenge von Magnesiumoxyd und Kohle bei 1000° einige Zeit im Kohlensäurestrome erhitzt.

Mit dieser reinen Kohle, vor allen Dingen frei von Kohlenwasserstoffen, wurden die früheren Versuche wiederholt.

Es wurde in dem Temperaturgebiet von 400—1100° gearbeitet, und es stellte sich heraus, nachdem Dauerversuche von 2—4 Tagen unternommen worden waren, dafs reiner Wasserstoff mit reiner Kohle bei Temperaturen bis 1100°, keine Spur eines gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffes zu bilden vermag.

Bewiesen ist, dafs man es bei den früheren Untersuchungen nicht mit Methan, sondern Verunreinigungen aus der Kohle zu tun hatte. Da von den früheren Forschern eine genaue Identifizierung des erhaltenen Reaktionsproduktes nicht vorgenommen wurde, so ist

das Ergebnis, die Bildung von Methan aus den Elementen bei etwa 1200°, ein Trugschluſs gewesen.

Versuche mit erhöhtem Druck.

Unter der Annahme, daſs die Reaktionsgeschwindigkeit anwachse, wenn man gröſsere Konzentrationen anwende, wurden nun Versuche angestellt, den Wasserstoff unter hohem Druck mit der fein verteilten Kohle zur Reaktion zu bringen. Es wurde der von Nernst, speziell für das Ammoniakgleichgewicht ersonnene und früher beschriebene Druckofen verwandt.

Ungefähr 2.5 g der aus Kohlensäure hergestellten Kohle wurden in die Porzellanröhre des Druckofens gebracht, der vordere Teil war mit Asbestfaser ausgestopft, um beim Einlassen des unter starkem Druck stehenden Wasserstoffes zu verhindern, daſs die feinverteilte Kohle aus dem Reaktionsraume fortgetrieben wurde. Der vordere Teil des Ofens war durch eine Kupfercapillare mit einer Wasserstoffbombe von hohem Druck verschraubt. Nachdem das Gas sich in der hinteren Kappe des Ofens entspannt hatte, passierte es ein ca. 20 cm langes Rohr, das mit Natronkalk gefüllt war, um eventuell gebildete Mengen Kohlensäure zu entfernen, da sicher der angewandte Bombenwasserstoff Spuren von Sauerstoff enthält. Hierauf passierte das Gas einen Blasenzähler und wurde darauf mit überschüssigem, elektrolytisch entwickeltem Sauerstoff in einer mit Palladiumasbest gefüllten Röhre verbrannt. Das gebildete Wasser wurde in einem Chlorcalciumrohr aufgenommen, an das sich zur Bestimmung der Kohlensäure ein Kaliapparat schloſs.

Es wurden eine Reihe von Versuchen bei 400—1200° und Drucken von 50—100 Atmosphären angestellt. Das Resultat ist ein negatives, da keine nachweisbaren Mengen irgend eines Kohlenwasserstoffes bei diesen hohen Drucken und Temperaturen gebildet werden.

Zersetzung von Methan.

Im vorhergehenden Kapitel ist dargetan worden, daſs es nicht möglich ist, wenn man ohne Katalysator arbeitet, selbst bei hohen Drucken, eine Einwirkung von Wasserstoff auf Kohle zu bewirken, viel weniger das Gleichgewicht zu erreichen. Um dieses zu erhalten, schien es zweckmäſsiger, die Zersetzung des Methans bei verschiedenen Temperaturen zu studieren. Wird das Gleichgewicht nicht erreicht, so lieſse es sich, wenn man die Zersetzung von Methan bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten bestimmt, durch Extrapolation der erhaltenen Werte annähernd festsetzen.

Versuchsanordnung.

In dem Apparate *A* befand sich ein Vorrat von ca. 6 Liter Methan, über Wasser abgesperrt. Zu Beginn des Versuches wurde ein Teil desselben, ungefähr 500 ccm, in den kleinen in Kubikzentimeter geteilten und mit Wasser gefüllten Gasometer *B* übergetrieben, das verdrängte Wasser lief durch die Röhre *C*, die durch einen Glashahn verschlossen werden konnte, ab. *D* ist ein Steigrohr und diente zur Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit,

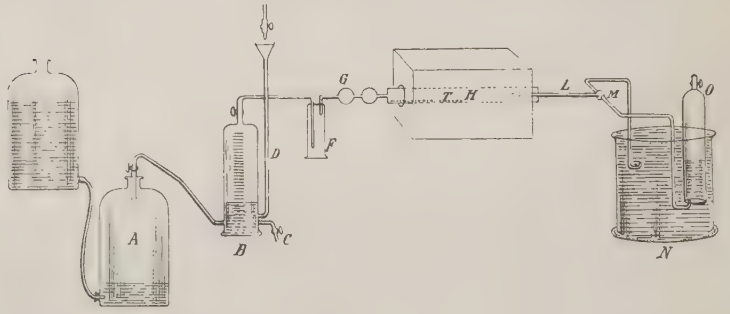

Fig. 3.

indem Wasser von einem konstanten Niveau durch eine feine Öffnung, die von einem Quetschhahn variiert werden konnte, zufloſs. Von *B* trat das Gas zum Trocknen in die mit Schwefelsäure beschickte Waschflasche *F* und das mit Phosphorpentoxyd gefüllte Rohr *G* ein. Von *G* gelangte das Methan in die, in dem elektrischen Ofen sich befindende Zersetzungsröhre *H*, die mit Porzellanscherben, zwecks Erhaltung einer gröſseren Oberfläche, angefüllt war. Das Thermoelement *T* ist in einem feinen Röhrchen bis in die Mitte des Ofens geführt. Eine Porzellancapillare *L* führte das Gasgemisch aus dem Ofen. Nach Ablauf eines Versuches konnte durch einen Dreiweghahn *M* ohne Unterbrechung ein zweiter Versuch eingeschaltet werden. Das Gas tritt dann in die bis zum Rande mit Wasser gefüllte Wanne *N* und wurde in kleinen Gasometern *O* aufgefangen und zur Analyse gebracht. Ein bestimmter Überdruck im Steigrohr *D* war notwendig, um das Gas durch Waschflasche und Ofen zu treiben. Die Analyse des Gases geschah durch Explodieren mit Sauerstoff und Wegnahme der gebildeten Kohlensäure mit Natronlauge in einer Hempelschen Explosionspipette.

Als Darstellungsmethode wurde die Zersetzung von Zinkmethyl

mit Wasser benutzt. Das sich entwickelnde Methan wurde in Glasglocken über Wasser aufgefangen und aufbewahrt.

Es wurde eine Serie von Versuchen über die Zersetzung von Methan ohne Katalysator bei hohen Temperaturen in der in Fig. 3 gezeichneten Versuchsanordnung angestellt. Die Luft im Apparate wurde durch Durchleiten von Methan verdrängt. Der Zersetzungsraum hatte einen Inhalt von 120 ccm. Nachdem der Versuch einige Zeit im Gange war und das Gas mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit das Zersetzungsrohr passiert hatte, wurde es in *O* aufgefangen und analysiert. Im folgenden sind in der Tabelle die Resultate zusammengestellt.

Temp. 600° C

Strömungsgeschwindigkeit ccm pro Min.	Unzers. CH_4
5.4	99.3
3.5	98.0
3.4	98.0
1.5	95.2

Temp. 700° C

Strömungsgeschwindigkeit ccm pro Min.	Unzers. CH_4
7.0	91.1
4.6	90.0
3.2	88.9
1.5	87.9

Temp. 800° C

Strömungsgeschwindigkeit ccm pro Min.	Unzers CH_4
7.7	87.2
5.0	86.1
2.1	84.1
1.5	81.5

Temp. 900° C

Strömungsgeschwindigkeit ccm pro Min.	Unzers. CH_4
4.6	73.5
4.0	72.8
2.0	71.2
0.58	67.1

Temp. 1000° C

Strömungsgeschwindigkeit ccm pro Min.	Unzers. CH_4
10.5	60.5
8.5	59.1
3.0	50.2
0.57	42.8

Temp. 1100° C

Strömungsgeschwindigkeit ccm pro Min.	Unzers. CH_4
7.5	32.4
1.6	27.1
0.7	26.4

Selbst bei sehr hohen Temperaturen ist die Geschwindigkeit der Reaktion noch sehr klein, bei relativ kleiner Strömungsgeschwindigkeit wird das Gleichgewicht nicht erreicht. Man müfste, um ein solches zu erreichen, mit noch kleineren Strömungs-

geschwindigkeiten und gröfseren Reaktionsräumen, oder mit einem beschleunigenden Katalysator arbeiten. Eine Extrapolation des Gleichgewichtes aus den erhaltenen Zahlen läfst sich nicht ausführen, da die Werte vom Gleichgewicht zu weit entfernt sind.

Es sollte dann versucht werden, unter Zuhilfenahme eines Katalysators das Gleichgewicht zu erreichen; da jedoch gerade die Arbeit von Mayer und Altmayer[1] erschienen war, die dasselbe Thema behandelt und gelöst hatte, so wurde die Arbeit hier abgebrochen und ein anderes Thema behandelt.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40**.

Über das Ammoniakgleichgewicht.

Ergebnis der älteren Versuche.

Versuche über die Bildung von Ammoniak mehr qualitativer Natur sind von O. und R. Margulies und F. Russ ausgeführt worden. Und zwar liefsen Verff. Wasserstoff bei hohen Temperaturen auf Calcium-, Lithium- oder Magnesiumnitrid einwirken. Wegen der Geringfügigkeit der Ammoniakausbeute wurde diese Arbeit aufgegeben.

Die Bildung und das Gleichgewicht von Ammoniak quantitativ zu bestimmen, wurde von F. Haber und G. van Oordt[1] unternommen. Die Arbeit war veranlafst durch eine Anfrage aus der Technik, ob es möglich sei, einen Katalysator zu finden, der die Gewinnung des Ammoniaks aus den Elementen für die Technik gewinnbringend erscheinen liefs.

Die Versuchsanordnung von Haber und van Oordt ist folgende:

Ein durch Ätzkalk getrockneter Strom von Ammoniak, hergestellt aus der durch Wärme leicht zersetzlichen Verbindung von Ammoniak und Ammoniumnitrat, trat, nachdem er einen Blasenzähler passiert, in eine Porzellanröhre ein, die sich in einem auf 1000° geheizten elektrischen Ofen befand. An der heifsesten Stelle der Röhre befand sich der Katalysator und das Ende des Thermoelementes. Nachdem bei dieser Temperatur das durchströmende Gas in seine Komponenten zerfallen und das Gleich-

[1] *Z. anorg. Chem.* **44**, 341.

gewicht sich eingestellt hatte, trat es in eine Vollhardsche Absorptionsflasche, in der sich eine bestimmte Menge einer $^1/_{50}$- oder $^1/_{100}$ norm. H_2SO_4 befand. Beim Austritt aus der Absorptionsflasche trat das von neuem sorgfältig getrocknete Gas in eine, der ersten gleichartig beschickte und in demselben Ofen sich befindende Porzellanröhre ein. Das neugebildete Ammoniak wurde durch eine zweite Absorptionsflasche, der Gasrest durch Auffangen in einem Gasometer bestimmt. Als Katalysatoren wurden fein verteiltes Eisen oder Nickel verwandt.

Das Ergebnis der Versuche von Haber und van Oordt sei kurz in nachstehender Tabelle angegeben:

Temp. 1000—1020°.

Nr.	Übergeleitete Liter Gas, reduziert	Von 1000 Teilen NH_3 sind unzerfallen	Statt 1000 Teile NH_3 wurden gebildet
1	15.706	0.20	0.26
2	16.530	0.21	0.14
3	13.786	0.23	0.16
4	16.863	0.15	0.14
5	11.380	0.20	0.21
6	12.173	0.25	0.11
7	12.359	0.485	0.272

Wie Verff. selbst angeben, liegen diese unter sich stark abweichenden Resultate weniger an der schwankenden Temperatur des Ofens, als in der Ungenauigkeit der Ammoniakbestimmung. Die Versuche haben den Nachteil, dafs jeder einzelne eine zu lange Zeit in Anspruch nahm, aufserdem ist die Konzentration des Ammoniaks für eine sichere Bestimmung zu gering.

Aus den mitgeteilten Versuchen schliefst Haber, dafs Ammoniak mit seinen Zerfallsprodukten bei 1020° im Gleichgewicht ist, wenn von 1000 Molen Ammoniak 999.76 zerfallen sind. Für die Konstante bei 1020° ergibt sich folgender Wert, wenn man die Partialdrucke der Komponenten einführt:

$$K_{1020^\circ} = \frac{0.75^3 \cdot 0.25}{0.12 \cdot 10^{-3}} = 2706 .$$

Aus der Kenntnis der spezifischen Wärme von Ammoniak und der Wärmetönung bei Zimmertemperatur (12 000 cal Thomsen)

berechnet sich die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt zu 10 330 cal. Unter Berücksichtigung, daſs beim Gleichgewicht $t = 0$ ist, berechnet Haber[1] mit Hilfe der Formel für die Reaktionsenergie und dem Ergebnis des Versuches bei 1020°, die in dieser Formel noch unbekannte Konstante, die er zu 19.18 bestimmt.

Für eine bestimmte Temperatur berechnet Haber mit Hilfe der Gleichung

$$\ln K = \frac{Q_0}{RT} - \sigma' \frac{\ln T}{R} - \sigma'' \frac{T}{R} + \frac{\text{konst.}}{R}.$$

$$\ln K = \frac{10\,329}{RT} - \frac{14.21}{R} \log^{10} T + \frac{0.0014\,T}{R} + \frac{19.18}{R}$$

das Ammoniakgleichgewicht für ein äquivalentes Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff.

Zusammensetzung.

Temp. in ° C	Vol.-% H_2	Vol.-% N_2	Vol.-% NH_3
27	1.12	0.37	98.51
327	68.46	22.82	8.72
627	74.84	24.95	0.21
927	75	25	0.024
1020	75	25	0.012

Nach obiger Formel berechnet sich für 1020° C nicht eine Ammoniakkonzentration von 0.012 %, sondern von 0.015 %.

Es wurden dann von Haber und van Oordt die Ammoniakbildung mit Zwischenreaktionen, aus der Einwirkung von Wasserstoff auf die Nitrüre von Calcium und Mangan, und von Stickstoff auf die Hydrüre der betreffenden Metalle untersucht, doch fängt auch hier die Wirksamkeit der Zwischenkörper erst in einem Temperaturgebiete an, bei der die Lage des Gleichgewichtes bereits eine sehr ungünstige ist.

W. Nernst hat in seiner Arbeit: „Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen“[2] einen Weg angegeben, chemische Gleichgewichte aus der Kenntnis der Wärmetönungen ohne experimentelle Daten zu berechnen.

[1] Thermodynamik, techn. Gasreaktionen, S. 186.

[2] Nachrichten der K. Gesellschaft d. Wissenschaften zu Göttingen.

Im Falle des Ammoniakgleichgewichtes stiefs man im Gegensatz zu den zahlreichen bestätigenden Beispielen auf eine auffallend grofse Abweichung, indem sich für einen Wert von $x = 1.2 \cdot 10^{-2}$ % NH_3 eine absolute Temperatur von 893° berechnete, während Haber und van Oordt für diese Konzentration des Ammoniaks 1293° fanden. Da die Frage des Ammoniakgleichgewichtes von hoher wissenschaftlicher und theoretischer Bedeutung ist, so schien aus diesem Grunde eine Nachprüfung des Ammoniakgleichgewichtes dringend wünschenswert, insbesondere, da die Versuche von Haber und van Oordt keine grofse Genauigkeit beanspruchen können.

Es handelte sich nun darum, die Ausbeute an Ammoniak bei den hohen Temperaturen zu vergröfsern, um so die Fehler bei der Ammoniakbestimmung zu verringern. Es wurde deshalb der vorher beschriebene Druckofen benutzt, der es ermöglicht, bei Temperaturen bis 1200° und Drucken von 100 Atmosphären zu arbeiten. Nach dem Massenwirkungsgesetze läfst sich die Ammoniakmenge durch höhere Drucke steigern, sie ist dem angewandten Drucke proportional. Ein weiterer Vorteil der Anwendung hohen Druckes ist in der dadurch hervorgerufenen Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erblicken.

Mit Hilfe dieser verbesserten Methode ist es gelungen, das Ammoniakgleichgewicht von beiden Seiten zu erreichen und völlig sicher zu bestimmen.

Die ersten Versuche wurden von Herrn Dr. Jellinek unternommen und ergaben mit Sicherheit, dafs der von Haber angegebene Wert ungefähr viermal zu hoch ist. Ich unternahm es dann durch eine Menge von genauen Versuchen und nach Anbringung einiger Verbesserungen in der Apparatur des Ofens, die vorher aufser acht gelassen worden waren und merkliche Fehler ergeben hatten, die genauen Werte für das Ammoniakgleichgewicht festzulegen.

Inzwischen ist eine neue Arbeit von Haber und Le Rossignol[1] über das Ammoniakgleichgewicht entstanden, deren Anlafs die Mitteilung von Hr. Nernst, die Ergebnisse der Untersuchung des Herrn Dr. Jellinek enthaltend, gewesen ist. Bei dieser neuen Untersuchung wurde die frühere Arbeitsmethode von Haber und van Oordt beibehalten, jedoch eine gröfsere Anzahl von Katalysatoren benutzt und die Methode der Ammoniakbestimmung verfeinert. Die neuen

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40**, 2144.

zahlreichen Versuche stimmen untereinander weit besser überein, als die nach dieser Methode früher erhaltenen. Sie ergaben ebenfalls im Sinne der Vorversuche eine weit geringere Ammoniakausbeute wie die früheren Versuche.

Versuchsanordnung.

Da die ersten Versuche voneinander abweichende Werte ergaben, so wurde eine feine Porzellancapillare in die hintere Kappe eingekittet. Dieselbe ragte, wie aus der Figur ersichtlich, ein Stück in den Ofen hinein und führte das Gasgemisch rasch aus der Gleichgewichtszone. Der vordere Teil der Porzellanröhre wurde aufserdem mit reiner Asbestfaser gestopft, so dafs ein Vorschleudern des Katalysators in die vorderen, kälteren Teile der Röhre durch den eintretenden Gasdruck verhindert wurde.

Der andere Grund für die untereinander abweichenden Resultate bestand darin, dafs der verwandte Bombenstickstoff nicht völlig Sauerstoff frei ist und sich so in dem Ofen eine geringe Menge Wasser bildete, die einen Teil des Ammoniaks aufnahm. Um diesen Fehler zu beseitigen, wurde zwischen Bombe und Ofen eine $^1/_2$ m lange, spiralförmig gewundene Kupferröhre, die mit Palladiumasbest dick gestopft war und auf 300° erhitzt wurde, angebracht. Das gebildete Wasser wurde in einem vorgelegten und gut verlöteten gröfseren Kupferrohr, das mit Chlorcalcium gefüllt war, aufgenommen. Das Chlorcalcium wurde von Zeit zu Zeit erneuert.

Das Stickstoff-Wasserstoffgemisch von hohem Druck wurde hergestellt, indem man in eine Bombe, die 60 Atm. Wasserstoff enthielt, 20 Atm. Stickstoff aus einer Stickstoffbombe von 100 Atm. Druck durch eine Kupfercapillare übertreten liefs.

Die nun Stickstoff und Wasserstoff in äquivalentem Verhältnis enthaltende Bombe wurde mit einem Manometer versehen. Dasselbe wurde durch Parallelschaltung mit einem gestempelten Normalmanometer der Firma Schaeffer & Budenberg in Magdeburg, geeicht.

Zu Beginn des Versuches wurde die Kupferspirale, die den Palladiumasbest enthält, ungefähr $^1/_4$ Stunde erhitzt, gleichzeitig der Strom zum Heizen des Ofens eingeschaltet und durch Verschieben der Gleitwiderstände innerhalb kurzer Zeit die gewünschte Temperatur erreicht. Dann wurde das Gasgemenge in langsamem Strom in den Ofen eingeführt. Gleichzeitig wurde die Austrittsgeschwindig-

keit reguliert. Nachdem der Versuch eine Zeitlang, ungefähr eine Stunde, oft noch länger, im Gange war, wurde erst mit dem eigentlichen Versuche, Bestimmung des gebildeten Ammoniaks und Auffangen des Restgases, begonnen.

Das entweichende Gasgemisch wurde durch eine langgestreckte Vorlage, die zur Bestimmung des Ammoniaks mit einigen Tropfen Methylorange und einer bekannten Menge, gewöhnlich 5, 10 oder 15 ccm einer $^1/_{100}$- oder $^1/_{94.6}$ norm. H_2SO_4 beschickt war, geleitet, sodann wurde es in einer pneumatischen Wanne über Wasser in Meßzylindern aufgefangen. Trat gerade der Farbenumschlag in der Vorlage ein, so wurde durch einen Dreiweghahn ein neuer Versuch eingeleitet. Aus der bekannten Menge der vorgelegten norm. H_2SO_4, dem auf 0° und 760 mm Druck reduzierten Volumen des Restgases, wurde der Prozentgehalt von Ammoniak berechnet. Die Zusammensetzung des Restgases wurde von Zeit zu Zeit gasanalytisch bestimmt. Die Konstante der Reaktion wurde durch die nun gegebenen Partialdrucke der Komponenten des Gasgemisches und dem vom Manometer angezeigten, bei der Reaktion im Ofen herrschenden Druck berechnet.

Als Katalysatoren diente bei den ersten Versuchen, bei den Temperaturen von 876—1040°, Platinfolie. Bei den späteren wurde fein verteiltes Eisen oder Mangan verwandt. Das Eisen wurde durch Reduktion von Eisenoxyd im Wasserstoffstrom erhalten. Mangan wurde nach der Methode von Prelinger[1] durch Elektrolyse von Mangansulfat, Quecksilber als Kathode, hergestellt. Das erhaltene Manganamalgam wurde im Vakuum getrocknet und das Quecksilber im Ammoniakstrom abgetrieben.

Die zur Titration verwandte Schwefelsäure war durch Verdünnen einer Normalschwefelsäure erhalten. Der Titer der verwandten Säure wurde mit einer $^1/_{10}$ norm. $Ba(OH)_2$-Lösung bestimmt. Als Indikator wurde Methylorange verwandt, das noch einen Farbenumschlag auf Zusatz eines Tropfens der verdünnten Säure erkennen ließ. Die Säure wurde mit einer geeichten, ausgewogenen Pipette in die Vorlage übergeführt.

Die Ergebnisse und ihre Berechnung.

Im folgenden sind die Ergebnisse in Tabellen zusammengestellt. Die Schwankungen des Gleichstromes wurden durch Ver-

[1] *Monatsh. für Chemie* **14**, 353.

schieben der vorgelegten Gleitwiderstände ziemlich aufgehoben, so dafs die Temperatur während der Versuche annähernd konstant blieb. Schwankungen von $\pm 5^0$ liefsen sich jedoch nicht vermeiden.

p sind die Partialdrucke der einzelnen Gase, P der im Ofen herrschende Druck in Atmosphären.

Temp. in ° C	Strömungsgeschwindigkeit ccm pro Min.	Katalysator	Zusammensetzung des Gases	Gebildetes NH_3 in %	Druck in Atm.	$\sqrt{K} = \frac{p_{H_2}^{3/2} \cdot p_{N_2}^{1/2}}{p_{NH_3}} P$
685	48.0	Mn	0.765 H_2 u. 0.235 N_2	0.896	49.6	1796
	32.5			0.880	49.6	1828
	13.4			0.886	49.6	1816
	5.3			0.849	49.1	1875
	4.8			0.859	49.1	1854
809	179.0	Mn	0.76 H_2 u. 0.24 N_2	0.530	57.4	3515
	137.0			0.494	57.4	3771
	49.0			0.494	57.4	3771
	36.0			0.490	57.4	3802
	20.4			0.513	57.4	3632
	18.1			0.500	57.4	3726
	7.4			0.498	57.0	3715
809	92.1	Mn	0.765 H_2 u. 0.235 N_2	0.341	40.2	3825
	46.6			0.335	40.4	3911
	26.1			0.331	40.2	3939
	16.5			0.337	40.2	3870
	8.5			0.336	40.2	3881
	4.0			0.346	40.2	3770
836	64.3	Mn	0.765 H_2 u. 0.235 N_2	0.436	56.8	4210
	32.1			0.411	57.6	4549
	18.9			0.396	57.6	4721
	3.0			0.420	57.0	4365
876	75.0	Pt	0.65 H_2 u. 0.35 N_2	0.236	44.5	5846
	64.6			0.238	48.2	6280
	41.4			0.254	48.2	5884
	38.1			0.245	48.2	6100
	27.4			0.251	48.2	5954
	17.8			0.250	45.4	5630
	13.8			0.250	45.0	5582
920	54.0	Pt	0.82 H_2 u. 0.18 N_2	0.273	63.7	7350
	42.5			0.278	69.0	7820
	28.5			0.276	64.0	7305

Temp. in ° C	Strömungsgeschwindigkeit ccm pro Min.	Katalysator	Zusammensetzung des Gases	Gebildetes NH_3 in %	Druck in Atm.	$\sqrt{K} = \frac{p_{H_2}^{3/2} p_{N_2}^{1/2}}{p_{NH_3}} l'$
	28.0			0.292	69.0	7450
	21.4			0.299	68.5	7220
	17.8			0.265	62.5	7430
	9.3			0.250	62.0	7813
920	63.0	Pt	0.75 H_2 u. 0.25 N_2	0.221	53.0	7790
	27.5			0.230	53.0	7483
	16.5			0.230	53.0	7483
920	74.0	Pt	0.78 H_2 u. 0.22 N_2	0.290	69.5	7728
	26.0			0.325	74.5	7393
	6.9			0.311	72.0	7466
1000	37.5	Pt	0.82 H_2 u. 0.18 N_2	0.181	58.3	10150
	30.0			0.182	58.3	10090
	29.3			0.179	58.3	10260
	18.6			0.176	57.3	10260
	8.3			0.177	56.3	10020
1000	120.5	Pt	0.65 H_2 u. 0.35 N_2	0.175	58.4	10350
	48.1			0.151	48.7	10000
	35.5			0.151	51.0	10480
	29.2			0.168	58.9	10860
	24.0			0.165	53.5	10060
	14.6			0.169	59.8	10970
	9.4			0.163	52.0	10030
	9.3			0.159	52.0	10090
1000	146.0	Pt	0.75 H_2 u. 0.25 N_2	0.053	16.4	10050
	48.0			0.061	18.8	10100
	22.6			0.057	17.7	10060
1040	186.0	Pt	0.78 H_2 u. 0.22 N_2	0.181	68.0	12140
	46.5			0.181	68.0	12140
	40.5			0.182	68.0	12080
	19.0			0.179	68.0	12270
	8.8			0.180	68.0	12210

Zersetzung von Ammoniak.

Um die vollständige Sicherheit zu erhalten, dafs die gefundenen Werte für das Ammoniakgleichgewicht auch richtig sind, wurde noch der Zerfall von Ammoniak bestimmt. Die Versuchsanordnung blieb dieselbe. Als Katalysatoren wurden fein verteiltes Eisen und

Mangan verwandt. In eine leere Bombe wurde aus einer mit flüssigem Ammoniak gefüllten Bombe ca. 1 Atm. Ammoniak eintreten gelassen, das Gas mit Wasserstoff und Stickstoff darauf verdünnt und auf etwa 50 Atm. gebracht. Ein Versuch bei kaltem Ofen ergab, dafs das Gasgemisch etwas mehr als 2 % Ammoniak enthielt, vollständig ausreichend für die folgenden Versuche, da im Höchstfalle beim Gleichgewicht (siehe Tabelle) nur 0.7 % NH_3 unzerfallen blieben. Die folgende Tabelle gibt die aus der Zersetzung von Ammoniak erhaltenen Werte.

Temp. in ° C	Strömungsgeschwindigkeit ccm pro Min.	Katalysator	Zusammensetzung des Gases	Gebildetes NH_3 in %	Druck in Atm.	$\sqrt{K} = \frac{p_{H_2}^{3/2} \, p_{N_2}^{1/2}}{p_{NH_3}} P$
705	59.0	Mn	0.795 H_2 u. 0.205 N_2	0.670	46.0	2201
	43.4			0.688	46.0	2144
	38.7			0.682	46.0	2162
	26.7			0.660	46.0	2234
	19.7			0.670	46.0	2201
	19.3			0.686	46.0	2150
	16.2			0.663	46.0	2224
	15.2			0.667	46.0	2211
	3.5			0.698	46.0	2113
790	42.2	Mn	0.752 H_2 u. 0.248 N_2	0.520	53.9	3367
	12.2			0.495	54.9	3585
	5.6			0.518	54.9	3442
845	65.0	Fe	0.795 H_2 u. 0.205 N_2	0.322	49.1	4890
976	109.5	Fe	0.795 H_2 u. 0.205 N_2	0.155	44.5	9204
	89.0			0.157	44.5	9087
	42.0			0.156	44.5	9145

Thermodynamische Berechnung.

Berechnet man aus den erhaltenen Konstanten und den zugehörigen absoluten Temperaturen die Wärmetönung nach der Formel:

$$Q = \frac{(\log K_2 - \log K_1) \, 4.571 \, T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \qquad (1)$$

unter der Annahme, dafs sich Q mit der Temperatur nicht merklich ändert und T_1 und T_2 nicht zu fern voneinander liegen, so

ergibt sich für die Bildungsenergie von Ammoniak aus unseren Versuchen im Mittel $Q = 14100$ cal für $T = 1150^0$ absolut. Es ist hier die Wärmetönung nur aus den Versuchen über die Synthese des Ammoniaks berechnet, da hier ein gröfseres und genaueres Tatsachenmaterial vorliegt. Wir wollen die Bildungsenergie von Ammoniak für unsere weitere Rechnung zu 28 000 cal für die Bildung von 2 Molen Ammoniak annehmen.

Der zweite Wärmesatz ergibt bekanntlich:

$$\log K = -\frac{Q}{4.571\,T} + B \tag{2}$$

Die Werte von K lassen sich befriedigend durch die Gleichung

$$\log K = -\frac{28\,000}{4.571\,T} + 12.86 \tag{3}$$

wiedergeben.

$$\log K = -\frac{6130}{T} + 12.86 \tag{4}$$

K ist gleich $\frac{[H_2]^3[N_2]}{[NH_3]^2}$, wenn H_2, N_2 usw. die Partialdrucke der betreffenden Molekülgattung bedeuten. Bezeichnet man mit x den Partialdruck des aus dem theoretischen Gemenge bei Atmosphärendruck gebildeten Ammoniaks, so ergibt sich:

$$K = \frac{0.75^3\,0.25}{x^2} \tag{5}$$

Führt man den Wert von K in Formel 4 ein, löst dieselbe nach x hin auf und bezieht sie nur auf die Bildung von 1 Mol Ammoniak, so ergibt sich:

$$\log x = \frac{3065}{T} - 6.918 \tag{6}$$

In der folgenden Tabelle ist die Rechnung durchgeführt. Die Differenzen zwischen $100\,x$ beobachtet und $100\,x$ berechnet sind ungefähr ebenso grofs wie die Schwankungen der einzelnen Messungen.

[1] Obige Berechnung ist bereits in der *Z. f. Elektrochem.* **32** (1907), 521 veröffentlicht.

t	T	$\sqrt{K}$	100 x berechnet	100 x gefunden
685	958	1830	0.0196	0.0178
705*	978	2160	0.0165	0.0150
790*	1063	3465	0.00923	0.00937
809	1082	3783	0.0082	0.0087
836	1109	4460	0.00702	0.0072
845*	1118	4890	0.00665	0.00664
876	1149	5900	0.00561	0.0055
920	1193	7560	0.00448	0.0043
976*	1249	9145	0.00344	0.00355
1000	1273	10200	0.00308	0.0032
1040	1313	12170	0.00261	0.0026

* Sind Versuche der Zersetzung von Ammoniak.

Versuche bei niederem Druck.

Um dem Einwande zu begegnen, der von vornherein kaum Berechtigung hat, dafs die obigen Werte merklich von einer Abweichung der komprimierten Gase von den Gasgesetzen beeinflufst werden könnten, wurde eine Anzahl Versuche bei dem niederen Drucke von 12—15 Atm. ausgeführt. Das kleine Manometer wurde für diese Bestimmung durch ein grofses, feineres Instrument der Firma Schaeffer & Budenberg, das die 10tel Atm. genau anzeigte, ersetzt. Die nachstehende Tabelle enthält die erhaltenen Resultate, die sich mit den bei hohen Drucken erhaltenen vollständig in Einklang bringen lassen. Es ergab sich für $T = 1188^0$, $100\,x = 0.00\,464$, während Formel (6) den Wert 0.00460 liefert.

Temp. in ° C	Strömungsgeschwindigkeit ccm pro Min.	Katalysator	Zusammensetzung des Gases	Gebildetes NH_3 in %	Druck in Atm.	$\sqrt{K} = \frac{p_{H_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}}{p_{NH_3}} \cdot P$
915	28.6	Mn	0.751 H_2 u. 0.249 N_2	0.062	14.3	7490
	22.6			0.064	14.3	7256
	14.4			0.067	14.3	6932
	29.1			0.072	15.0	6760
	9.3			0.070	15.0	6960

Das Ammoniakgleichgewicht vom Standpunkte des Nernstschen Wärmetheorems.

Auch für das Nernstsche Wärmetheorem, das ja nur im Falle des Ammoniakgleichgewichtes eine auffallend grofse Abweichung zwischen Versuch und Rechnung ergab, läfst sich jetzt mit unseren erhaltenen Zahlen eine befriedigende Lösung geben.

Die mittlere Wärmetönung für Ammoniak berechnet sich aus unseren Daten zu 28 000 cal für $T = 1150^0$ absolut und für die Bildung zweier Mole Ammoniak. Nimmt man für unseren Fall den von Berthelot bestimmten Wert für die Wärmetönung des Ammoniaks bei Zimmertemperatur $Q = 24\,400$ an, so läfst sich, da ein zu grofser Temperaturkoeffizient, nach allem was wir über die Änderung der spezifischen Wärme der Gase mit der Temperatur wissen, nicht anzunehmen ist, für Ammoniak die Wärmetönung nach der Formel:

$$Q = Q_0 + \Sigma\nu\ 3.5\ T + \beta\ T^2$$
$$Q = 23\,500 + 7\ T - 0.0035\ T^2$$

mit hinreichender Genauigkeit berechnen.

Temp. in ^{0} C absolut	Q berechnet	Q gefunden
290	25260	24400
1150	26890	28200

Die Reaktion:

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 + 24\,400 \text{ cal}$$

gewinnt in der Form der Nernstschen Gleichung folgende Gestalt:

$$\log\ 2\ K = -\frac{Q_0}{4.571\ T} + \Sigma\nu\ 1.75\ \log T + \frac{\Sigma\nu\beta}{4.571}\ T + \Sigma\nu\ C,$$

wo Q_0 die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt, 4.571 das Produkt aus der Gaskonstante R und dem logarithmischen Modulus und $\Sigma\nu\ C$ die Summe der den Stoffen eigentümlichen „chemischen Konstanten", die aus den kritischen Daten und Dampfdrucken der betreffenden Stoffe abgeleitet sind, bedeuten.

Die Summe der „chemischen Konstanten" ist in diesem Falle 2.58.

$$\Sigma \nu C = 3H_2 + N_2 - 2NH_3 = 6.60 + 2.6 - 6.62^1$$
$$\Sigma \nu C = 2.58.$$

Diese Daten wurden in die Gleichung zur Berechnung chemischer Gleichgewichte in homogener gasförmiger Phase eingesetzt:

$$\log 2K = -\frac{23\,500}{4.571\,T} + 3.5 \log T - \frac{0.0035\,T}{4.571} + 2.58.$$

$$\log 2K = -\frac{5141}{T} + 3.5 \log T - 0.00077\,T + 2.58.$$

Auf die Bildung nur eines Moles Ammoniak bezogen, ergibt sich die Formel:

$$\log \frac{0.75^{3/2}\,0.25^{1/2}}{x} = -\frac{2571}{T} + 1.75 \log T - 0.000385 + 1.29.$$

Die Rechnung ist so lange eine provisorische, bis wir nähere Kenntnis über die spezifische Wärme von Ammoniak, ebenso der „chemischen Konstanten" C für Stickstoff, die gerade für dieses Gas, ebenso für Sauerstoff, am unsichersten sind, haben.

Die folgende Tabelle zeigt die geringe Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

$\sqrt{K}$	NH_3 in Vol.-% bei 1 Atm.	t in °C berechnet	t in °C beobachtet
12170	0.0026	953	1040
10200	0.0032	914	1000
7560	0.0043	835	920
5900	0.0055	791	876
4500	0.0072	746	836
3780	0.0087	721	809
1830	0 0178	614	685

Nach unseren Versuchen ergibt sich die Wärmetönung zu 28 000 cal, während Thomsen und Berthelot für Zimmertemperatur 24000 cal, resp. letzterer 24400 angeben. Da nach allem, was wir über die spezifischen Wärmen der Gase wissen, eine starke Änderung von Q mit der Temperatur kaum wahrscheinlich ist, so möchte man vermuten, dafs die von Thomsen und Berthelot gefundenen Werte für die Bildungswärme von Ammoniak etwas zu gering ausgefallen

[1] O. Brill, *Ann. Phys.* **21**, 179.

sind, zumal da die von diesen beiden Forschern benutzte Methode (Bestimmung der Verbrennungswärme des Ammoniaks) notwendig unsichere Werte geben muſs: z. B. 1% Fehler in der Bestimmung der Verbrennungswärme zieht etwa 8% Fehler in der Bestimmung der Bildungswärme nach sich. Nimmt man daher, wie wahrscheinlich gemacht, für die Bildungswärme des Ammoniaks einen etwas gröſseren Wert an als 24000 cal, so wäre die Übereinstimmung der Theorie mit den durch das Experiment bestimmten Daten praktisch vollkommen.

Die Versuchsergebnisse der neueren Arbeit von HABER und LE ROSSIGNOL[1] kommen den von mir bestimmten Daten wesentlich näher als die früheren. Der immerhin noch beträchtliche Unterschied der Resultate dieser beiden Arbeiten geht aus nachstehender Tabelle hervor.

Temp. in °C	NH_3 in Vol.-% für 1 Atm.	
	HABER	JOST
700	0.0221	0.0174
750	0.0152	0.0119
800	0.0108	0.00867
850	0.00906	0.00645
930	0.00650	0.00427
1000	0.00481	0.00320

Eine bestimmte Einzelursache für die beträchtlichen Abweichungen in den beiden Arbeiten anzugeben, ist mir nicht möglich. Auch finde ich keinen Grund, meine Zahlen, die aus einer Menge untereinander gut übereinstimmender Versuche erhalten sind, für unzuverlässig zu halten.

Zusammenfassung.

Als Resultate der vorliegenden Arbeit sind anzuführen:

1. Der von NERNST konstruierte elektrische Druckofen hat sich vollständig bewährt und dürfte für viele Prozesse ein wertvolles Hilfsmittel bilden.

2. Die Untersuchung der Einwirkung von Wasserstoff auf Kohle ergab, daſs sich bis zu Temperaturen von 1100° C ohne Katalysator keine Spuren eines gesättigten Kohlenwasserstoffes bilden.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40**, 2144.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der früheren Forscher erscheinen hinfällig.

3. Das Ammoniakgleichgewicht ist nach der Formel:

$\log x = \frac{3065}{T} - 6.918$ für das Temperaturgebiet von $700 - 1040^{\circ}$ C

durch eine Serie untereinander gut stimmender Versuche festgelegt.

Eine bestimmte Ursache für die noch vorhandene immerhin mäfsige Differenz mit den Haberschen Zahlen vermag ich nicht anzugeben.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Nernst, für die fördernde Anregung zu dieser Arbeit, sowie für sein mir stets erwiesenes Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Berlin, Phys.-chemisches Institut der Universität.

Lebenslauf.

Ich, Fritz Jost, wurde am 24. April 1885 als Sohn des Kaufmanns Heinrich Jost und seiner Ehefrau Frieda geb. Kreiss zu Hanau, Provinz Hessen-Nassau geboren. Ich bin evangelischer Konfession. Ich besuchte die dortige Oberrealschule, von der ich Ostern 1903 mit dem Reifezeugnis entlassen wurde. Sodann widmete ich mich auf den Universitäten Würzburg, Jena und Berlin dem Studium der Naturwissenschaften, im besonderen der Chemie.

Das Verbandsexamen bestand ich in Berlin im Juli 1906, die Promotionsprüfung am 22. November 1907.

Meine akademischen Lehrer waren:

in Würzburg: Hantzsch, Tafel, Manchot, Medicus, Reitzenstein, Wien, Beckenkamp, Seitz;

in Jena: Knorr, Vongerichten, Rabe, Schlösser, Dinger, Wilhelm;

in Berlin: Nernst, van't Hoff, Jahn, Bodenstein, Blasius, Weinstein, Riehl, Schmidt, Fritsch.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.